



住友ゴム工業株式会社

知的財産部 住友教郎 様



FAX 全 5 ページ 平成 13 年 3 月 12 日

修正 ページの 24 FAX します。

(4 ページ)

修正後 出願 下 三協国際特許事務所

2001.3.14

担当 神谷 恵理子 様

前略、貴社益々御清祥のこととお喜び申し上げます。

さて、貴社整理番号 K1010014 (弊所整理番号 28307) の明細書 (修正版) を作成しました。ご検討よろしく申し上げます。

尚、OH 又は アミノ基 と イソシアネート と の 混 合 比 率 に つ い て、イソシアネート が 分 母 の 場 合 と OH 基 等 が 分 母 の 場 合 と 混 在 し て い ま す。 再 度、ご 確 認 よ ろ し く お 願 い し ま す。

1/5

ルとしては、上記ポリカーボネートポリオール以外のポリオールを、ポリオール成分の45質量%以下であれば用いてもよいが、好ましくはポリオール成分の全てがポリカーボネートポリオールの場合である。

用いることができる他のポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ヘキサジオール等の低分子量ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの低分子量トリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオールアクリルポリオール等ポリマーポリオールが挙げられる。

イソシアネート末端ウレタンプレポリマーの原料として用いられるポリイソシアネート化合物は特に限定しないが、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物(TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1, 5-ナフチレンジイソシアネート(NDI)、3, 3'-ビトリレン-4, 4'-ジイソシアネート(TODI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、パフフェニレンジイソシアネート(PPDI)等の芳香族ジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)等の脂環式ジイソシアネート又は脂肪族ジイソシアネート等のうちの1種または2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち、得られるポリウレタンカバーの機械的特性及びゴルフボールの反発性や耐候性・耐水性が良好であるという点から、TDI若しくはMDIが好ましく用いられる。

以上のようなポリイソシアネート化合物と、先に述べたポリカーボネートポリオールを主成分とするポリオールとき、OH基：NCO基のモル比が ~~2:1~~ 1.5:1 となるように配合し、反応させてイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを得る。

本発明に用いるイソシアネート末端ウレタンプレポリマーの遊離NCO含有率は3～2.0質量%、好ましくは5～1.5質量%である。遊離NCOは、硬化剤と

2/5

発係数を100として指数化した。

⑤打撃感

製造直後のゴルフボールについて、以下の方法で評価した。

トップアマチュアゴルファー10名で、メタルヘッド製W#1ドライバーで実打撃を行い、打撃時の衝撃の強さ及び反発感の良否を総合的に判断し、悪いと応えた人数が2人未満の場合には「○」、2～5人の場合には「△」、6人以上の場合には「×」とした。

【ウレタン・プレポリマーを構成するポリオール成分の影響】

(1) ソリッドコアの製造

表1に示す配合組成を有するゴム組成物を、150℃で30分間加硫成形することにより、直径40～50mmの球状ソリッドコアを得た。

尚、表1中、ブタジエンゴムとしては、JSR株式会社製のハイスブリアジエンBR-01（シス含有率96%）、アクリル酸亜鉛としては、日本薬留社製のZNDA90Sを用い、亜鉛塩としては東邦薬1号を用い、ジクミルバーオネサイドとしては日本油脂株式会社製を用いた。

【表1】

(2) プレポリマーの合成

表2に示す数平均分子量を有する下記一般式で表わされるポリカーボネートジオール（宇部興産製）又はポリテトラメチレンエーテルグリコール（BASFジャパン製）又はポリ（エチレンアジペート）グリコール（三洋化成工業製）と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業製）とをNCO基とOH基の配合モル比（NCO/OH）4/1で配合し、窒素雰囲気下で、70℃で攪拌しながら3時間反応させて、表2に示すNCO含有率（質量%）及び数平均分子量を有するイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを合成した。

【化2】

(3) カバーの作成

上記で合成したイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと1,4-ブタンジオール（BASFジャパン社製）とき、硬化剤の水酸基に対するウレタンプレポリマーのイソシアネート基のモル比率（OH/NCO）が1となるように

0.95

9 3/5

混合し、さらにウレタンプレポリマーと硬化剤の総量100質量部に対して、酸化チタン2質量部を添加混合し、粘稠液体のカバー用組成物を調製した。

先に製造したコアを、ディンプル形成用凸部を備えた半球状金型に保持し、この金型内に、調製したカバー用組成物を注入し、次いでこれを反転して、カバー用組成物を注入した別の半球状金型(ディンプル形成用凸部を具備)と合わせて、80℃で15分間プレス成形し、硬化を行った。

硬化後、ゴルフボールを金型から取出し、表面をバリ取りした後、表面に白色ペイントさらにはクリアペイントを施して、直径24.8mm、質量45.2～45.7gのゴルフボールNo. 1～7を得た。

ゴルフボールNo. 8については、硬化剤をエラスマー250Pに代えた以外はゴルフボールNo. 2と同様にして製造した。ここで、エラスマー250Pはイハシケミカル社製のポリテトラメチレンオキシドアミノベンゾエート(アミン価249.4mgKOH/g)である。

製造した直後のゴルフボールについて、硬度、反発性及び打球感を上記評価方法に従って評価し、さらに耐熱性、耐候性、耐水性試験を上記評価方法に従って行った。結果をウレタンプレポリマーの組成とともに、表2に示す。

【表2】

ポリオール成分としてポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)を用いたゴルフボールNo. 6は、初期反発性が本発明実施例に該当するNo. 1と同じ100であるにも拘わらず、耐熱試験、耐候試験、耐水性試験後の反発指数はいずれもNo. 1よりも劣り、反発耐久性が劣っていた。また、ポリオール成分としてポリ(エチレンアジベート)を用いたゴルフボールNo. 7は、特に耐水試験後の反発指数の低下が大きかった。

一方、ポリオール成分がポリカーボネートジオールであるNo. 1～5を比較した場合、分子量が小さくなりすぎても(No. 4)、大きくなりすぎても(No. 5)、初期反発性が低下していた。特に、No. 4の場合、硬度が高くなったにもかかわらず、反発性が低下していた。ウレタンプレポリマーを構成するポリオール成分はソフトセグメントとして作用すると考えられるため、ある程度の大きさがなければ反発性を発揮できないと考えられる。

反発性
↓
硬度
↓
硬度

〔ウレタンプレポリマーの遊離NCO基含有率の影響〕

(1) ソリッドコアの製造

表1に示す配合組成を有するゴム組成物を、160℃で30分間加硫成形することにより、直径40.0mmの球状ソリッドコアを得た。

(2) ウレタンプレポリマーの製造

数平均分子量が1987のポリカーボネートジオール（宇部興産製）と、4-ヒドロキシフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業製）との混合モル比率（MDI：PCG）を表3に示すように変えて、表3に示すようなイソシアネート含有率（質量%）及び数平均分子量を有するイソシアネート末端ウレタンプレポリマーNo. 11～15を調製した。

(3) カバーの作成

上記で合成したイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと1,4-ブタンジオール（BASFジャパン社製）とを、硬化剤の水酸基に対するウレタンプレポリマーのイソシアネート基のモル比率（OH/NCO）が~~1.0~~^{0.95}となるように混合し、さらにウレタンプレポリマーと硬化剤の総量100質量部に対して、硬化剤2質量部を添加混合し、粘潤液体のカバー用組成物を調製した。

このカバー用組成物及び上記で作製したコアを用いて、ボールNo. 1と同様にして、ゴルフボールNo. 11～15を得た。

製造した直後のゴルフボールについて、硬度、反発性、及び打球感を上記評価方法に従って評価し、さらに耐熱性、耐候性、耐水性試験を上記評価方法に従って行った。結果をウレタンプレポリマーの組成とともに、表3に示す。

〔表3〕

遊離イソシアネート含有率が低いウレタンプレポリマーは、最終的に得られるポリウレタンカバーの架橋密度が小さくなるためか、軟らかく、初期反発性が劣り、また打球感を良くなかった（No. 12）。一方、ウレタンプレポリマーにおいて、遊離イソシアネート含有率が高くなるに従って初期反発性が向上するが、プレポリマーの遊離イソシアネート含有率が15質量%を超えると、打球感が悪く実用的でない（No. 15）。

〔発明の効果〕

5/5